第28卷　第5期　　腐蚀科学与防护技术　　Vol.28　No.5
2016年9月　　CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY　　Sep.　2016

前处理工艺对镁合金钛/锆转化膜耐蚀性能的影响

张书弟[1]　李丽华[1,2]　杨延格[2]　张　涛[2]　王福会[2]
1. 沈阳理工大学环境与化学工程学院　沈阳　110159;
2. 中国科学院金属研究所　金属腐蚀与防护实验室　沈阳　110016

摘要: 研究了酸洗以及酸洗+碱洗前处理工艺对AZ91D镁合金无铬、无裂纹、低能耗钛/锆转化膜耐蚀性能的影响。结果表明，单独的酸洗前处理使得AZ91D镁合金表面的α相优先溶解，合金表面粗糙度增加，不利于钛/锆转化膜耐蚀性能的增加。合理地利用酸洗+碱洗调整AZ91D镁合金表面化学状态能够有效提高钛/锆化学转化膜的耐蚀性能。

关键词: 镁合金　钛锆转化膜　前处理　耐蚀性能
中图分类号: TG174　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002-6495(2016)05-0461-07

Effect of Pre-treatment on Corrosion Resistance of Titanate-zirconate Conversion Coating on Magnesium Alloy

ZHANG Shudi[1], LI Lihua[1,2], YANG Yange[2], ZHANG Tao[2], WANG Fuhui[2]

1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;
2. Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

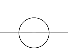
Abstract: Effect of pre-treatment processes including acid pickling and acid pickling plus alkaline cleaning on the corrosion resistance of achromium-free zirconate-titanate based conversion coating on AZ91D magnesium alloy was systematically investigated. The results indicated that the acid pickling could induce the preferential dissolution of α phase and thereby increase the surface roughness of AZ91D magnesium alloy, but which was not conductive to the enhancement of the corrosion resistance of the conversion coating. However, the acid pickling plus alkaline cleaning could appropriately modulate the surface chemical state of AZ91D magnesium alloy, and therefore effectively improve the corrosion resistance of the zirconate-titanate based conversion coating.

Key words: magnesium alloy, zirconate-titanate based conversion coating, pre-treatment, corrosion resistance

1 前言

镁合金具有密度低、比强度和比刚度高、电磁屏蔽性好和易加工成形等优点，在汽车、航空航天、微电子等领域具有广泛的应用前景[1-3]。但由于Mg的化学性质活泼、耐蚀性差等特点，极大限制了Mg合金的实际应用[4]，因此提高镁合金的耐蚀性能是解决镁合金应用局限性的当务之急。目前，提高镁合金耐蚀性能的途径主要是通过微弧氧化、阳极氧化、化学转化、离子注入等对镁合金表面进行改性

定稿日期: 2015-12-20
作者简介: 张书第，女，1975年生，博士，副教授
通讯作者: 杨延格，E-mail: ygyang@imr.ac.cn，研究方向为材料深海腐蚀与防护，镁合金及铝合金表面防护技术
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.348



处理[1,3−5]。其中化学转化膜技术是提高镁合金耐蚀性能最为简单、经济、有效的手段之一[5,6]。镁合金化学转化膜技术种类众多，包括传统的铬酸盐转化膜以及为替代有毒的六价铬而开发的磷酸盐转化膜、磷酸盐/高锰酸盐转化膜、锡酸盐转化膜和稀土类转化膜等[7−11]。

研究表明，镁合金化学转化膜的耐蚀性能除了与转化膜的种类有关外，化学转化之前的前处理工艺如酸洗、碱洗等对膜层的质量和性能有着至关重要的影响[4,12−15]。这是由于镁合金中往往含有性质不同的相，如应用广泛的AZ91D中含有先共晶α相 (基体)、离异共晶产生的α相 (铝含量较高) 和β相，不同的相会导致化学转化膜的不均匀形核和生长，酸洗、碱洗等前处理工艺能够直接改变镁合金中相的化学性质、相的比例等，从而影响最终化学转化膜的成膜质量和性能。Yang等[15]系统研究了酸洗包括氧化性强酸HNO_3、非氧化性强酸HCl、多元中强酸H_3PO_4、有机酸$C_6H_8O_7$以及碱洗对镁合金表面粗糙度、β相形态及分布等表面化学性质的影响，研究指出$C_6H_8O_7$+碱洗的前处理工艺可能更有利于化学转化膜涂层，而HCl+碱洗的前处理工艺更有利于镁合金的电镀层。本文作者在前期研究中开发了一种无Cr、无裂纹、低能耗的镁合金钛/锆化学转化膜，本文的目的是在前期工作基础上，采用Yang等[15]的前处理工艺，探究不同的酸洗前处理以及酸洗+碱洗前处理工艺对钛/锆转化膜膜层及耐蚀性能的影响。

2 实验方法

实验材料为铸态的AZ91D镁合金，其化学成分 (mass%) 为：Al 8.5~9.5，Zn 0.45~0.9，Mn 0.17~0.4，Fe≤0.004，Si≤0.05，Ni≤0.01，Cu≤0.015，Mg余量。试样规格为20mm×20mm×5mm，试样表面依次经过400#~2000#碳化硅砂纸打磨，用去离子水及酒精清洗后晾干，置于干燥皿中备用。

钛锆转化膜的制备流程为：AZ91D镁合金经预处理过程后，用去离子水清洗干净，浸入钛锆转化膜处理液中进行成膜反应，反应结束后取出用去离子水清洗干净，最后热风吹干待用。钛锆转化膜成膜溶液主要由磷酸、磷酸盐、氟钛酸盐和锆酸盐等组成，成膜温度为30 ℃，处理时间30 min。

本文所选取的6种前处理实验方案如表1所示，分别研究氧化性强酸硝酸 (HNO_3)、非氧化性强酸盐酸 (HCl)、有机酸柠檬酸 ($C_6H_8O_6$) 等酸洗过程以及不同的酸洗+碱洗过程对钛/锆转化膜形貌和耐蚀性能的影响。

利用PHILIPS，XL-30FEG型扫描电子显微镜 (SEM) 观察AZ91D镁合金化学转化膜的微观形貌。利用Zahner电化学工作站进行动电位极化曲线测试，测试采用三电极体系，待测试样为工作电极，Pt片为辅助电极，饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极，电解质溶液为3.5%NaCl溶液，测试温度为30 ℃。动电位极化曲线采用阴极、阳极单独测试的方法，阳极极化曲线测试从开路电位开始直至电流密度达到1 mA/cm^{2}时停止；阴极极化曲线测试范围为0~−150 mV (相对于开路电位)，扫描速率均为0.333 mV/s。为确保实验数据的准确性，每组测试至少重复3遍。

3 结果与讨论

3.1 AZ91D镁合金钛/锆转化膜形貌及耐蚀性能

AZ91D镁合金的显微组织主要由α相 (α-Mg) 和β相 ($Mg_{17}Al_{12}$) 组成，β相周围分布着层片状的 (α+β) 离异共晶组织，如图1所示。

所开发的无Cr、无裂纹、低能耗的钛/锆转化膜如图2所示，转化膜有纳米级和微米级的球状颗粒组成，α相和β相上膜层致密，层片状的 (α+β) 离异共

表1 6种前处理工艺[15]

Table 1 Six kinds of pre-treatment processes[15]

Program	Reagent	Concentration	Operation
1	$C_6H_8O_6$	20 g/L	Room temperature 45 s
2	$C_6H_8O_6$	20 g/L	Room temperature 45 s
	NaOH	200 g/L	65 ℃ 30 min
3	HNO_3(68%)	30 mL/L	Room temperature 30 s
4	HNO_3(68%)	30 mL/L	Room temperature 30 s
	NaOH	200 g/L	65 ℃ 30 min
5	HCl(37%)	5 mL/L	Room temperature 30 s
6	HCl(37%)	5 mL/L	Room temperature 30 s
	NaOH	200 g/L	65 ℃ 30 min

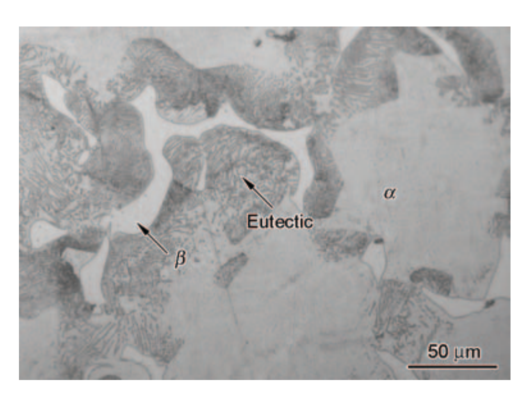


图1 AZ91D镁合金金相显微组织

Fig.1 Microstructure of the AZ91D alloy

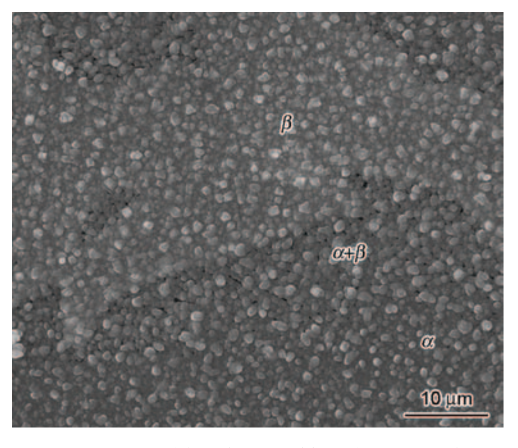


图2 AZ91D镁合金钛/锆转化膜微观形貌

Fig.2 Microscopic morphology of zirconium-titanium based conversion coating on AZ91D alloy

晶组织处球状颗粒之间有微观的空隙。

AZ91D镁合金基体和化学转化膜处理后的试样48 h的中性盐雾测试结果如图3所示。从图中可以看出，AZ91D镁合金基体在经过24 h的盐雾测试后表面已发生较为严重的腐蚀，而经钛/锆转化膜处理后的试样，48 h盐雾测试后表面仍无明显的腐蚀。由此说明，本文所开发的钛/锆转化膜能显著增强AZ91D镁合金的耐蚀性能。

3.2 前处理工艺对AZ91D镁合金微观形貌的影响

不同前处理工艺处理后，AZ91D镁合金的微观形貌如图4所示。从图中可以看出，经过柠檬酸酸洗之后，β相及周围的共晶组织清晰可见，β相附近的α相被溶解，造成β相凸出于试样表面，增加了合金表面的粗糙程度 (图4a)。经柠檬酸酸洗+碱洗处理后，β相周围的共晶组织被清除掉 (图4b)。经过具有氧化性的硝酸酸洗后，α相区域出现较大凹坑，表面变得粗糙不平，经过硝酸酸洗+碱洗处理后，α相的凹坑更加明显，在局部可以观察到较深的孔洞，如图4c和d所示。与之相比，经过盐酸酸洗和盐酸酸洗+碱洗处理后，AZ91D表面相对较为平整，如图4e和f所示。

AZ91D镁合金经不同前处理后所制备的钛/锆转化膜表面形貌如图5所示。对比图4可知，经过不同的酸洗及碱洗处理后，试样表面α相和β相均被纳米级和微米级的球状颗粒覆盖，成膜后试样的表面

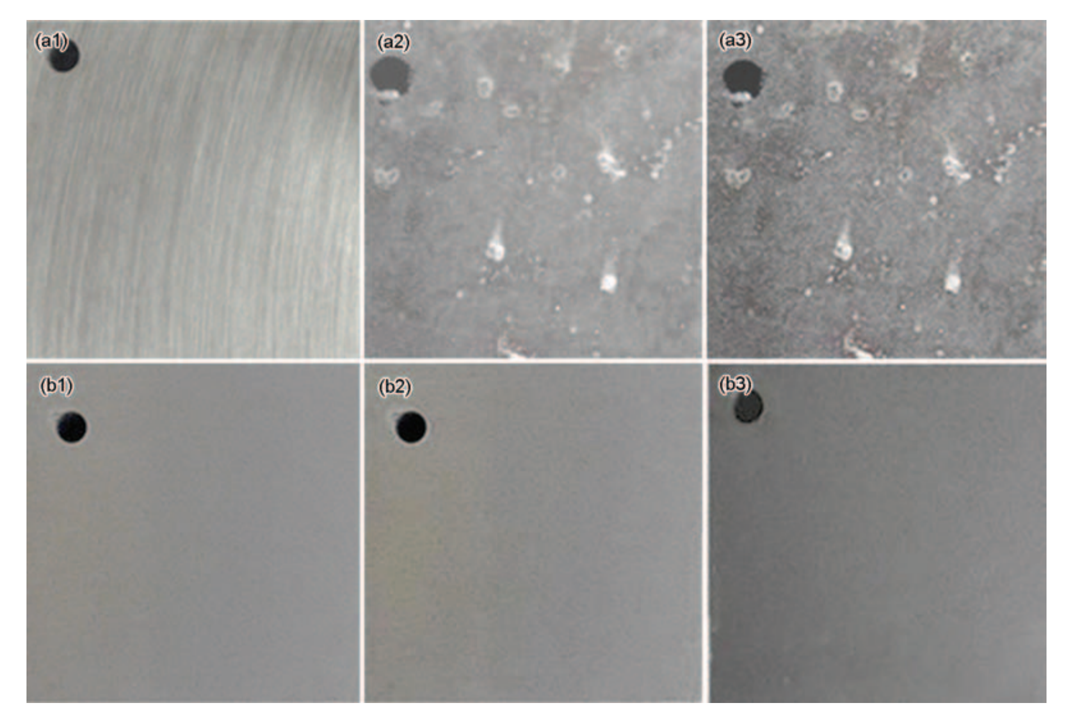
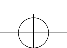


图3 不同时间AZ91D镁合金基体和钛/锆转化膜盐雾实验结果

Fig.3 Salt spray test results of AZ91D substrate (a1~a3), zirconium-titanium based conversion coating (b1~b3). at 0 h (a1, b1), 24 h (a2, b2) and 48 h (a3, b3)



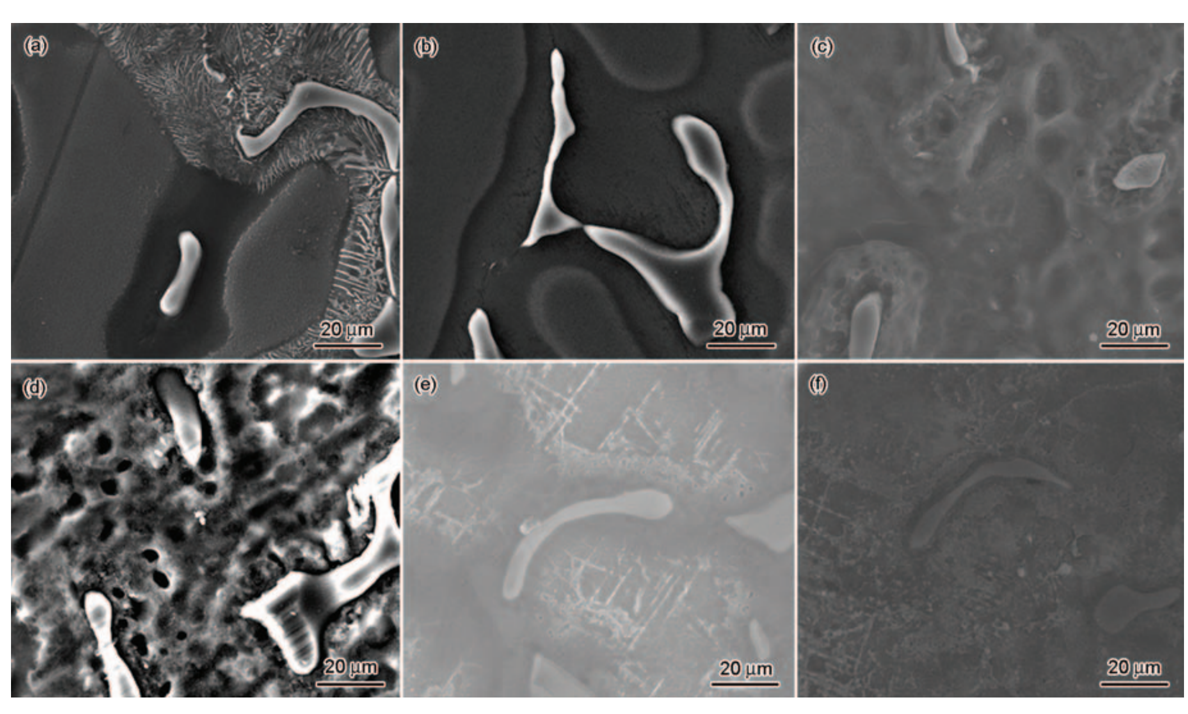


图4 AZ91D合金经不同前处理后的微观形貌

Fig.4 Microscopic morphologies of AZ91D alloy after different pre-treatments: (a) $C_6H_8O_6$, (b) $C_6H_8O_6$+NaOH, (c) HNO_3, (d) HNO_3+NaOH, (e) HCl, (f) HCl+NaOH

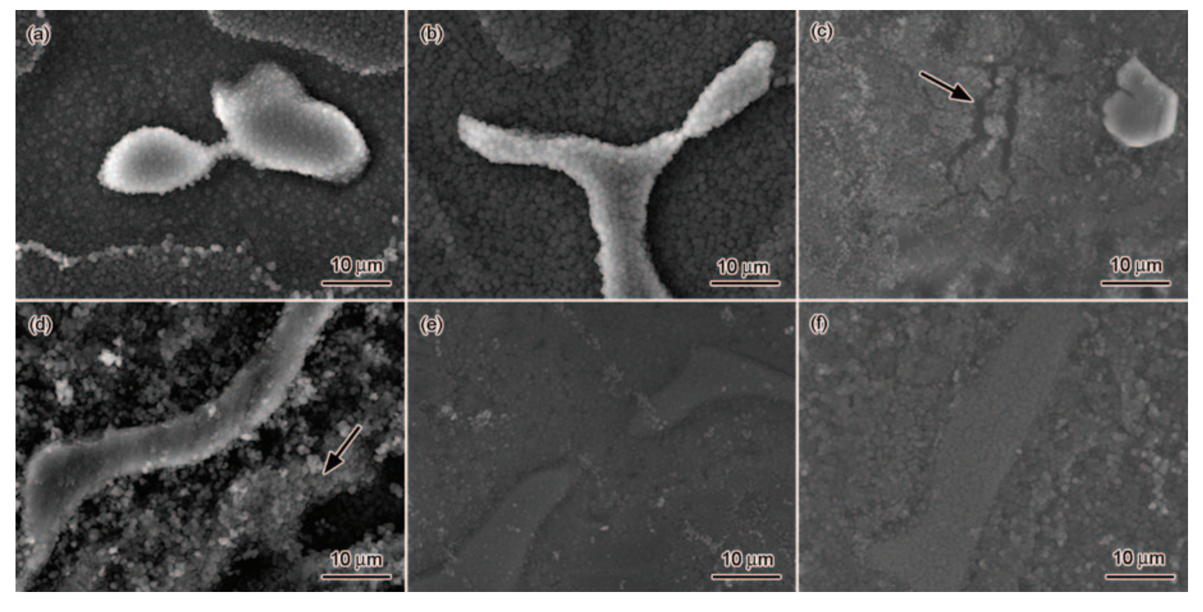


图5 AZ91D合金经不同前处理后所制备的钛/锆转化膜的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of zirconium-titanium based conversion coating on AZ91D alloy after different pre-treatments: (a) $C_6H_8O_6$, (b) $C_6H_8O_6$+NaOH, (c) HNO_3, (d) HNO_3+NaOH, (e) HCl, (f) HCl+NaOH

仍保留了前处理工艺后的特征，利用柠檬酸和硝酸以及两种不同的酸+碱洗过程处理后，成膜后试样的表面表现出较明显的高低不平，粗糙度较高，如图5a~d所示。而经盐酸酸洗和盐酸酸洗+碱洗再成膜后的试样表面较为平整，如图5e~f所示。此外，经硝酸酸洗以及硝酸酸洗+碱洗处理后成膜的试样，试样表面成膜不均，存在明显未被球状颗粒覆盖的孔洞，如图5c和d中箭头所示。

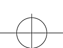
3.3 前处理工艺对钛/锆化学转化膜耐蚀性能的影响

图6是AZ91D镁合金经不同前处理工艺后成膜试样的盐雾测试结果。从图中可以看出，经过柠檬酸、硝酸、盐酸单独酸洗处理的试样在12 h盐雾实验后表面出现了明显的腐蚀点，并且随着盐雾实验时间的延长，腐蚀程度加剧。经过酸洗和碱洗两步处理后成膜的试样，表面呈现出不同的腐蚀状态：经过硝酸酸洗+碱洗之后，腐蚀最为明显，在盐雾测试

图6 AZ91D合金经不同前处理工艺的钛/锆转化膜的盐雾测试结果

Fig.6 Salt spray morphologies of zirconium-titanium based conversion coatings on AZ91D after pre-treatmented with $C_6H_8O_6$ (a), HNO_3 (b), HCl (c), $C_6H_8O_6$+NaOH (d), HNO_3+NaOH (e) and HCl+NaOH (f) for 0 h (a1~f1), 24 h (a2~f2) and 48 h (a3~f3)

12 h后即出现腐蚀点；经过柠檬酸酸洗+碱洗、盐酸酸洗+碱洗处理后成膜的试样在48 h内没有明显的腐蚀斑点。对比图3可以看出，经过单独酸洗前处理成膜后，钛锆转化膜的耐蚀性能显著恶化。柠檬



酸酸洗+碱洗、盐酸酸洗+碱洗两步前处理后成膜的试样耐蚀性能要明显优于单独酸洗处理后成膜的耐蚀性能。而硝酸单独酸洗成膜后试样的的耐蚀性能则优于硝酸酸洗+碱洗两步前处理后成膜试样的耐蚀性能。

图7为AZ91D镁合金经不同前处理工艺后钛/锆转化膜的动电位极化曲线测试结果。从图7a中可知，与不经任何前处理过程成膜试样相比，经过不同的酸洗预处理后成膜试样的开路电位变化不大，阳极过程和阴极过程均受到促进，表明单独酸洗后成膜会使钛/锆转化膜的耐蚀性能下降。图7b中，AZ91D镁合金试样经过不同酸洗+碱洗处理成膜后，开路电位变化不大，阳极过程受到不同程度的抑制，柠檬酸酸洗+碱洗以及盐酸酸洗+碱洗处理后成膜试样的的阴极受到抑制，硝酸酸洗+碱洗处理后成膜试样的阴极受到促进。不同前处理工艺后钛/锆转化膜动电位极化曲线的电化学参数如表2所示。不同的前处理后，成膜试样的开路电位没有明显改变，自腐蚀电流发生了不同程度的变化。不同的酸洗前处理后，成膜试样的自腐蚀电流升高，表明转化

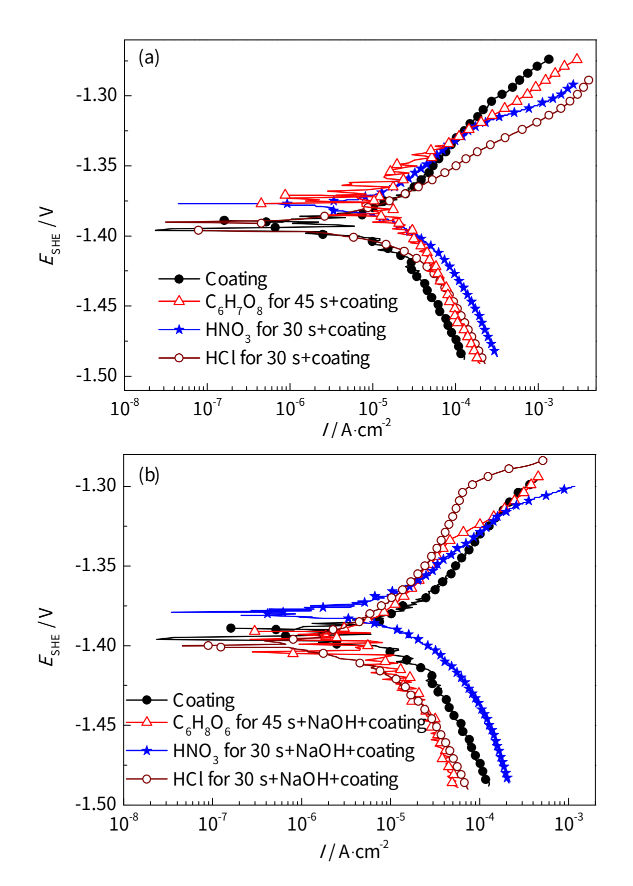


图7 不同前处理工艺后AZ91D化学转化处理后的动电位极化曲线

Fig.7 Polarization curves of conversion coating on AZ91D after different pre-treatment processes: (a)acid pickling, (b) acid pickling+alkaline cleaning

表2 AZ91D镁合金不同前处理工艺后化学转化膜的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of conversion coatings on AZ91D magnesium alloy after different pre-treatment processes

Sample	I_{corr} / A·cm^{-2}	E_{corr} / V
Coating	1.8×10^{-5}	−1.388
$C_6H_7O_8$	2.6×10^{-5}	−1.370
HNO_3	4.2×10^{-5}	−1.378
HCl	2.3×10^{-5}	−1.394
$C_6H_7O_8$+NaOH	1.1×10^{-5}	−1.397
HNO_3+NaOH	3.7×10^{-5}	−1.378
HCl+NaOH	0.8×10^{-5}	−1.399

膜的耐蚀性能下降，耐蚀性能排序为：HCl＞$C_6H_8O_6$＞HNO_3。经过酸洗+碱洗两步前处理后，AZ91D镁合金转化膜的耐蚀性能变化不一，柠檬酸酸洗+碱洗以及盐酸酸洗+碱洗处理后转化膜的自腐蚀电流下降，耐蚀性能提高，而硝酸酸洗+碱洗则使得转化膜的自腐蚀电流升高，耐蚀性能下降。动电位极化曲线的测试结果与图6中的盐雾结果相一致。

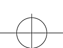
一般而言，AZ91D镁合金中的β相的电位高于α相的电位[10] (α相还原电位约为−1.71 V_{SHE}，β相还原电位约为−1.0 V_{SHE})，将AZ91D镁合金置于酸洗液中，由于两相之间的电偶效应，α相将遭受严重的侵蚀，造成合金表面粗糙度增加，如图4a，c和e所示，影响α相表面球状颗粒的沉积质量[16]，从而影响转化膜层整体的耐蚀性能。在碱洗过程中，受到酸洗侵蚀的α相在碱洗溶液中容易钝化，而β相则容易溶解，碱洗能够去除掉容易产生缺陷的共晶组织或使表面更加平整，如图4b和f所示，均一化的表面有利于致密膜层的获得。而遭受严重腐蚀的表面则成膜质量较差，如图4d和5d所示。

4 结论

(1) 无Cr、无裂纹、低能耗的钛锆转化膜由纳米级和微米级的球状颗粒组成，能够显著改善AZ91D镁合金的耐蚀性能。

(2) 前处理工艺对AZ91D镁合金钛锆化学转化膜的耐蚀性能有重要影响。经过硝酸、盐酸、柠檬酸的酸洗前处理，表面α相遭受腐蚀，表面粗糙度增大，不利于获得耐蚀性能良好的钛锆转化膜。

(3) 柠檬酸酸洗+碱洗以及盐酸酸洗+碱洗能够有效去除AZ91D镁合金表面容易产生缺陷的共晶组织或调整合金表面粗糙度，有利于获得耐蚀性能



良好的钛锆转化膜，而硝酸酸洗+碱洗使得镁合金基体出现腐蚀孔洞，钛锆转化膜耐蚀性能显著降低。

参考文献

[1] Chen X B, Birbilis N, Abbott T B. Review of corrosion-resistant conversion coatings for magnesium and its alloys [J]. Corrosion, 2001, 67(3): 305005

[2] 霍宏伟, 李瑛, 王赫男等. 镁合金的腐蚀与防护 [J]. 材料导报, 2001, 15(7): 25

[3] Sébastien P, Jérôme F. Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloy [J]. Corros. Sci., 2014, 84: 135

[4] Zhu Y P, Yu G, Hu B H, et al. Electrochemical behaviors of the magnesium alloy substrates in various pretreatment solutions [J]. Appl. Surf. Sci., 2010, 256: 2988

[5] 曾荣昌, 兰自栋, 韩恩厚. 镁合金表面化学转化膜的研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 399

[6] 周婉秋, 单大勇, 韩恩厚等. 镁合金无铬化学转化膜的耐蚀性研究 [J]. 材料保护, 2002, 35(2): 12

[7] Lee Y L, Chu Y R, Li W C, et al. Effect of permanganate concentration on the formation and properties of phosphate/permanganate conversion coating on AZ31 magnesium alloy [J]. Corros. Sci., 2013, 70: 74

[8] Hawke D, Albright D L A. Phosphate-permanganate conversion coating for magnesium [J]. Met. Finish., 1995, 93(10): 34

[9] Zucchi F, Frignani A, Grassi V, et al. Momticelli C.Stannate and permanganate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy [J]. Corros. Sci., 2007, 49(45): 42

[10] Lee Y L, Chu Y R, Chen F J, et al. Mechanism of the formation of stannate and cerium conversion coatings on AZ91D magnesium alloy [J]. Appl. Surf. Sci., 2013, 276: 578

[11] 张永君, 严川伟, 王福会. Mg及Mg合金表面稀土转化处理及其耐蚀性研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13: 467

[12] Huang Y H, Lee Y L, Lin C S. Acid pickling pretreatment and stannateconversion coating treatment of AZ91D magnesium alloy [J]. J. Electrochem. Soc., 2011, 158: C310

[13] Su H Y, Li W J, Lin C S. Effect of acid pickling pretreatment on the properties of cerium conversion coating on AZ31 magnesium alloy [J] J. Electrochem. Soc., 2012, 159: C219

[14] Hassan H E, Kazuhisa A, Hidetaka K. Effect of surface pretreatment by acid pickling on the density of stannateconversion coatings formed on AZ91D magnesium alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 202: 532

[15] Yang H Y, Chen X B, Guo X W, et al. Coating pretreatment for Mg alloy AZ91D [J]. Appl. Surf. Sci., 2012, 258: 5472

[16] Liu Z M, Gao W. Electroless nickel plating on AZ91 Mg alloy substrate [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 200: 5087

